

**PRODUCTION OF POLYALKYLENE CARBONATE**

Patent Number: JP2097525  
Publication date: 1990-04-10  
Inventor(s): KAWACHI HIDESHI; others: 04  
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD  
Requested Patent: ㊦ JP2097525  
Application Number: JP19880199283 19880809  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G64/34  
EC Classification:  
Equivalents: JP2571269B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To make it possible to use CO<sub>2</sub> as industrial resource by producing a polycarbonate resin by copolymerizing CO<sub>2</sub> with an epoxy compound in the presence of a solid catalyst obtained by mechanically grinding ZnO and an organic dicarboxylic acid.

**CONSTITUTION:** A solid catalyst is prepared by grinding and mixing ZnO and an organic dicarboxylic acid such as glutaric acid with, e.g., a ball mill. A polyalkylene carbonate is obtained by copolymerizing CO<sub>2</sub> with an epoxide (e.g., propylene oxide) in the presence of the above catalyst (desirably, under conditions including a CO<sub>2</sub> pressure of 5-50kg/cm<sup>2</sup>, a polymerization temperature of 50-150 deg.C and a polymerization time of 1-10hr). This polymer has transparency, a feature of being completely decomposed by heating, and biodegradability, is applicable to general moldings, films, binders, medical materials, etc., and can exhibit excellent performances when used as a vibration-damping material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2571269号

(45)発行日 平成9年(1997)1月16日

(24)登録日 平成8年(1996)10月24日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/34	N P U		C 0 8 G 64/34	N P U

請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願昭63-199283	(73)特許権者	999999999 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22)出願日	昭和63年(1988)8月9日	(72)発明者	河内 秀史 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(65)公開番号	特開平2-97525	(72)発明者	南 修治 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(43)公開日	平成2年(1990)4月10日	(72)発明者	ジョン・エヌ・アルモア アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 18105 アーレントタウン ボックス538 エアープロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレーション内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎
		審査官	關 政立

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアルキレンカーボネートの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛と有機ジカルボン酸とを有機溶媒の非存在下に機械的粉碎処理手段により接触せしめることによって得られる亜鉛含有固体触媒成分の存在下に、炭酸ガスとエポキシドとの共重合を行なうことを特徴とするポリアルキレンカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

発明の技術分野

本発明は、これまで産業上未利用資源であった炭酸ガスを利用した合成樹脂の重合方法に関する。

従来の技術

炭酸ガスは工業的生産活動あるいは生物の呼吸によって地球上に大量に放出されているが、その反応性が低いため、現在までこれを資源として工業的には有効に利用されていない。この炭酸ガスを工業的資源として利用す

ることは、限られた地球上の資源を有効に利用する面からも意義深いことである。

この炭酸ガスを原料とする合成樹脂の合成方法に関して、いくつかの提案がなされている。たとえば日本化学会誌1982年第2号295ページに例示されるごとく、亜鉛の酢酸塩と脂肪族ジカルボン酸との反応生成物や、アルキル亜鉛と水との反応生成物を触媒として用いており、また、Polymer Journal 1981年13巻407ページに例示されているように、水酸化亜鉛と種々の有機カルボン酸との反応生成物を触媒として用いている。

しかしながら、これら触媒はその合成の際になんらかの溶媒を用いる必要があり、かつその重合活性は充分高いとはいえなかった。

本発明者らは、炭酸ガスを資源とするポリマーの合成に関して鋭意検討を進めた結果、酸化亜鉛および有機ジ

カルボン酸を機械的粉碎処理手段によって接触せしめることにより合成される亜鉛含有固体触媒成分は、その合成の際、特殊な溶媒を必要とせず、しかも重合に際し高い活性を示すことを見だし、本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような点に鑑みてなされたものであって、特定の触媒を用いて炭酸ガスとエポキシドとの共重合を行なうことによってポリアルキレンカーボネートを収率よく得ることができるようなポリアルキレンカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係るポリアルキレンカーボネートの製造方法は、酸化亜鉛とジカルボン酸とを有機溶媒の非存在下に機械的粉碎処理手段により接触せしめることによって得られる亜鉛含有固体触媒成分の存在下に、炭酸ガスとエポキシドの共重合を行なうことを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明に係るポリアルキレンカーボネートの製造方法について具体的に説明する。

#### エポキシド

本発明に用いることのできるエポキシドは、モノエポキシドが好ましく、たとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ペンテンオキシド、2-ペンテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、1-オクテンオキシド、1-デセンオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキサンオキシド、3-フェニルプロピレンオキシド、3,3,3-トリフルオロプロピレンオキシド、3-ナフチルプロピレンオキシド、3-フェノキシプロピレンオキシド、3-ナフトキシプロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、3-ビニルオキシプロピレンオキシド、3-トリメチルシリルオキシプロピレンオキシド、メチルグリシジルカーボネート、エチルグリシジルカーボネート、コレステリルグリシジルカーボネートなどが表示でき、中でもプロピレンオキシド、エチレンオキシド、シクロヘキセンオキシドが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもかまわない。

#### 酸化亜鉛

本発明で触媒を合成する際に用いられる酸化亜鉛は、その製造手段は特に問題ではなく、例えば、シュウ酸亜鉛を400℃以上に加熱分解する方法、ヒドロキシ炭酸亜鉛を加熱脱水する方法、金属亜鉛を燃焼させる方法、あるいは亜鉛鉱石を還元剤とともに焙焼し、生成する亜鉛蒸気を空気酸化する方法などで製造された酸化亜鉛を用いることができる。

#### 有機ジカルボン酸

本発明で用いられる触媒を合成する際に用いられる有

機ジカルボン酸としては、たとえば、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、1,5-ペンタンジカルボン酸、1,6-ヘキサンジカルボン酸、1,8-オクタンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられ、中でもグルタル酸、アジピン酸が好ましい。これらは単独で用いても、また、2種以上を混合して用いてもかまわない。

#### 触媒調製方法

上記のような酸化亜鉛および有機ジカルボン酸とを有機溶媒の非存在下に機械的粉碎処理手段によって接触させ反応させることによって触媒は合成される。

酸化亜鉛および有機ジカルボン酸との機械的粉碎処理による接触は、具体的にはたとえばボールミル、振動ミル、衝撃ミル、ワーリングブレンダー、シェアリングミキサーなどを用いて行なわれる。粉碎時における酸化亜鉛と有機ジカルボン酸の仕込比率は、通常酸化亜鉛1モルに対して有機ジカルボン酸0.1モル～10モル、好ましくは0.5モル～2モルの範囲である。

原料の種類や粉碎装置によって、粉碎条件を適当に選ぶのが好ましいが、回転ボールミルを例にとれば、ステンレス鋼製内容積800ml、内直径100mmのボール円筒に直径15mmのステンレス鋼製ボール100個を収容し、被処理物量を20～40gとした場合に回転数125rpmで、通常は10分～30日間、好ましくは20分～7日間の粉碎処理に相当する程度に行なえばよい。振動ミルを例にとれば、ステンレス鋼製内容積800ml、内直径100mmのボール円筒に直径15mmのステンレス鋼製ボール2.8kgを収容し、被処理物量を20～40gとした場合に衝撃の加速度7G程度で、通常は1分～10日間、好ましくは5分～4日間の粉碎処理に相当する程度に行なえばよい。また粉碎処理の温度は、通常室温付近に選べばよく、発熱が著しい場合には、適当な冷却を行なって、0℃～150℃の温度で粉碎することが好ましい。

上記のようにして合成された亜鉛含有固体触媒成分は、有機ジカルボン酸と酸化亜鉛とが化学的に反応しているものと考えられる。なぜならば原料である有機ジカルボン酸の赤外線吸収スペクトルと比較すると、そのカルボニル基の伸縮振動吸収帯が、有機ジカルボン酸と亜鉛金属とが反応したことによって低波数側にシフトするという特徴を有しているからである。またさらには本発明で用いられる亜鉛含有固体触媒成分は、加熱することにより有機ジカルボン酸の分解温度とは異なる温度で分

解するという特徴を有している。

なお、上記のようにして合成された触媒は、そのままでも重合反応に供することもできるが、通常、反応の際に発生する水が重合禁止剤として働くため、重合前に脱気乾燥することが好ましい。

#### 重合方法

上記のような触媒を用いて、炭酸ガスとエポキシドとの共重合を行なうに際しては、通常、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロメタン、メチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、エチルクロリド、トリクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、クロルベンゼン、プロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素の1種類または2種類以上を重合溶媒として用いることが好ましい。なお、場合によってはモノマー

(エポキシド) それ自身を重合媒体とすることも可能であり、また本発明に係る上記のような重合反応を、気相、たとえば流動触媒床中での重合反応として行なうこともできる。重合溶媒、モノマー(エポキシド)、炭酸ガス、触媒の添加順序は特に限定されない。

溶媒とモノマー(エポキシド)の仕込比は、通常、容積比で0対100ないし99対1、特に、0対100ないし90対10の範囲が好ましい。

反応系に供給する炭酸ガスの圧力は、特に限定されないが、0kg/cm<sup>2</sup>~200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは3kg/cm<sup>2</sup>~100kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは5kg/cm<sup>2</sup>~50kg/cm<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。重合温度は、通常0℃~200℃、好ましくは50℃~150℃である。

本発明では、長時間、重合反応を行なうことによって、ポリマーの収量を増やすことが可能である。従って、重合時間は、特に限定されないが、通常、30分~240時間、好ましくは1時間~80時間、さらに好ましくは1時間~10時間の範囲である。

また上記のような重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができ、さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。

重合反応終了の後、触媒残渣は過することにより、あるいは希酸、希アルカリの水溶液による洗浄により除去することができる。得られたポリマーは、重合媒体のフラッシュや蒸発乾固、あるいは良溶媒に溶解したポリマーをヘキサンやメタノールのような貧溶媒中で析出することによって回収できる。

#### 発明の効果

本発明によれば、特定の触媒を用いることにより、これまで利用されていなかった炭酸ガスを原料として有用なポリマーが合成できる。このポリマーは、良好な透明

性を有しており、かつ加熱すると完全に分解するという特徴を有している。このため、このポリマーは、一般成形物、フィルム、ファイバーなどに用いられるばかりでなく、光ファイバー、光ディスク、セラミックバインダー、ロストフォームキャスティングなどの材料としても応用可能である。また、このポリマーは生体内で分解できる性質を有しているため、医用材料の生分解性を必要とする用途にも応用可能である。さらにこのポリマーを制振材として用いた場合にも、優れた性能を発揮する。

以下本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

##### 〈触媒調製〉

市販の酸化亜鉛10.0gとグルタル酸16.2gとを、直径15mmのステンレス製ボール100個を収容した内容積800ml、内直径100mmのステンレス製ボールミル円筒に装入し、該ボールミル円筒を25rpmで回転させながら1時間酸化亜鉛とグルタル酸とを接触させた。得られた固体処理物を150℃で減圧乾燥し、ヘキサンスラリーとした後、触媒として用いた。

##### 〈重合〉

内容積2lのオートクレーブに、プロピレンオキシド200ml、ヘキサン700ml、触媒5.4gを加え、反応系に炭酸ガスを供給して系内を80℃、20kg/cm<sup>2</sup>・Gとし、消費される炭酸ガスを新たに系内に供給しながら2時間重合を行なった。

反応終了後、装置を冷却した後脱圧し、ヘキサンスラリーとなっている白色(触媒を含んでいるため)ポリマーを過した。乾燥後のポリマーの重量は45.4gを接触させた。触媒1g当りのポリマーの収量は8.4gであった。

#### 実施例2~4

実施例1において、酸化亜鉛とグルタル酸との接触時間を表1に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして触媒の調製を行なった。得られた触媒を用いて、実施例1と同様にして重合を行なった。その結果を表1に示す。

表 1

実施例	接触時間(分)	触媒の活性(g/g. cat)
2	30	8.4
3	180	11.9
4	360	8.1

#### 実施例5

##### 〈触媒調製〉

市販の酸化亜鉛10.0gとグルタル酸16.2gとを、直径15mmのステンレス製ボール2.8kgを収容した内容積800ml、内直径100mmのステンレス製ボールミル円筒に装入し、衝撃の加速度7Gで15分粉砕接触させた。固体処理物は、実施例1と同様に減圧乾燥したのちヘキサンスラリーと

して重合に供した。

〈重合〉

触媒量を5gとした後は実施例1と同様に行なった。ポリマーの乾燥後の重量は34.3gであった。触媒1g当りのポリマーの収量は6.9gであった。

実施例6～7

実施例5において、酸化亜鉛とグルタル酸との接触時間を表2に示すように変えた以外は、実施例5と同様にして触媒の調製を行なった。得られた触媒を用いて、実施例1と同様にして重合を行なった。その結果を表2に示す。

表 2

実施例	接触時間(分)	触媒の活性(g/g.cat)
6	30	8.3
7	60	6.5

比較例1

フロントページの続き

(72)発明者     アンドレイ・ロッキキ  
                   アメリカ合衆国   ペンシルバニア州  
                   18105   アーレントタウン   ボックス538  
                   エアープロダクツ   アンド   ケミカルズ  
                   インコーポレーション内

〈触媒調製〉

市販の酢酸亜鉛20gをメタノール200mlに溶かし、この溶液を攪拌しつつ、この中にグルタル酸12gをメタノール150mlに溶かした溶液を室温で30分かけて滴下した。室温で更に2時間攪拌を続けた後、白色の析出物を過し、メタノールで洗浄した後150℃で減圧乾燥して、ヘキサンスラリーとして重合に供した。

〈重合〉

触媒量を5gとした以外は、実施例1と同様にして重合を行なった。乾燥後のポリマーの重量は5.1gであり、触媒1g当りのポリマーの収量は1gであった。

比較例2

グルタル酸のメタノール溶液中に、酢酸亜鉛のメタノール溶液を滴下して合成した触媒を用いた以外は、比較例1と同様に行なった。触媒1g当りのポリマーの収量は1.7gであった。

(72)発明者     ベアトリス・ケイ・シュタイン  
                   アメリカ合衆国   ペンシルベニア州  
                   18105   アーレントタウン   ボックス538  
                   エアープロダクツ   アンド   ケミカルズ  
                   インコーポレーション内

(56)参考文献   特開   昭52-151116 (J P, A)  
                   特開   平2-47134 (J P, A)